PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

59-101651

(43) Date of publication of application: 12.06.1984

(51)Int.CI.

G03F 7/08

(21)Application number: 57-211942

(71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

02.12.1982

(72)Inventor: SEKIYA TOSHIYUKI

(54) PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the shelf stability of a photosensitive lithographic printing plate at high temp. and humidity by forming a layer of a high molecular compound contg. monomer units each having a sulfonic acid group as repeating units in the molecule as an undercoat for the photosensitive layer of the printing plate.

CONSTITUTION: A photosensitive layer is formed on a support to obtain a photosensitive lithographic printing plate. At this time, a layer of a high molecular compound contg. monomer units each having a sulfonic acid group as repeating units in the molecule is formed as an undercoat for the photosensitive layer. Said monomer units are units of p-styrenesulfonic acid, 2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid, ethylenesulfonic acid, etc. One or more kinds of such monomers are polymerized or copolymerized with other monomer. The resulting high molecular compound is dissolved in a suitable solvent and coated on the support. A photosensitive lithographic printing plate withstanding long-time storage especially at high temp. and humidity and causing no ground stain can be obtd.

(19) 日本国特許庁 (JP)

1D特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-101651

⑤ Int. Cl.³G 03 F 7/08

識別記号

庁内整理番号 7124-2H 砂公開 昭和59年(1984)6月12日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 8 頁)

匈感光性平版印刷版

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番 地富士写真フイルム株式会社内

②特

願 昭57-211942

22出

願 昭57(1982)12月2日

⑩発 明 者 関屋俊之

勿出 願 人

富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地

明細

1 発明の名称

感光性平版印刷版

- 2 特許請求の範囲
- (1) 支持体上に感光層を設けてなる感光性平版 印刷版において、該感光層の下塗層としてスルホン酸基を有するモノマー単位の少なくとも/種を 繰り返し単位として分子中に含む高分子化合物か らなる層が設けられていることを特徴とする感光 性平版印刷版。
- (2) 該モノマー単位がリースチレンスルホン酸、
 ユーアクリルアミドーユーメチルプロパンスルホン酸、エチレンスルホン酸及びこれらのアルカリ
 金属塩、アンモニウム塩、水溶性アミン塩からな
 る群から選ばれた少なくとも!つのモノマーから
 誘導されたものであることを特徴とする特許
 説がの範囲第!頃に記載の感光性平版印刷版。
- (3) 該感光層が、ジアゾ化合物と有機高分子パインダーを含有することを特徴とする特許請求の 範囲第2項に記載の感光性平版印刷版。
- 8 発明の詳細な説明

本発明は感光性平版印刷版に関するものである。 更に詳細には現像性が改良され、地汚れの発生し 難い感光性平版印刷版に関するものである。

地汚れのない印刷物を得ることは、平版印刷版の具備すべき必須条件の1つである。地汚れは、特に製造後の貯蔵時間と共に増加する。製造直後に地汚れがなくても製造後ある時間がたては地汚れを生ずるようになる。この傾向は特に高温高湿度下に貯蔵された場合に顕著である。従つて、長時間の保存、特に高温高湿度下での保存に耐え、地汚れの発生しない感光性平版印刷版が要望されている。

このような試みは従来から数多くなされている。例えば、陽極酸化アルミニウム板の表面にポリビニルホスホン酸からなる下塗り層を設け、その上にジアン化台物を含有する感光層を設けた感光性平版印刷版(西独国特許第1、621、478号)、アルミニウム支持体上にポリアクリル酸等を下逸りし、その上にジアン樹脂を設けた感光性平版印刷版(西独国特許第1、091、433号)、ポ

特開昭59-101651(2)

リアクリルアミドを下塗りし、その上に感光層を 設けた感光性平版印刷版(米国特許第3,5//, 661号)、ジアソ化合物と有機高分子担体とを 含有する感光層を有する感光性平版印刷版の経時 安定性を改良し地汚れの発生を防止するために感 光層へ高分子の有機酸を添加する方法(特開昭5 6−107238号)等が知られている。しかし いずれも十分な効果を発揮せずより一層の改良が 望まれていた。また、特開昭ダクーダのチュ号に は、複数個の側鎖ジアゾニウム基を有するジアゾ 樹脂と、複数個のスルホネート基を有するスルホ ン化重合体(例えばスルホン化ポリウレタンやス ルホン化ポリエステル)との組合せを含む感光性 付加物が開示されている。しかしこの方法によれ ば地汚れ防止の効果が十分でないばかりか、これ らの付加物を感光慮そのものとして用いるため便 用するスルホン化ポリウレタンあるいはスルホン 化ポリエステル等の性質によつて感光性平版印刷 版の性能が支配されてしまい、その使用範囲はど く限定されてしまう欠点があつた。

ホン酸、ノープテンーノースルホン酸、ノーペン テンー!ースルホン酸。!ーヘキセンー!ースル ホン酸,ユーフエニルエチレンスルホン酸,ノー メチルーユーフエニルエチレンスルホン酸,3一 クロロアリルスルホン酸,アリルスルホン酸,3 ークロローユープテンスルホン酸,3一クロロメ タアリルスルホン酸,メタアリルスルホン燉,3 ーメチルーユープテンーユースルホン酸,3一フ エニルアリルスルホン酸。3ーフエニルメタアリ ルスルホン酸,2ーペンジルアリルスルホン酸, 2−クロロー4−スチレンスルホン酸 , ピニルト ルエンスルホン碶,αーメチルスチレンスルホン 酸などのモノマーから誘導されるものがあげられ る。これらの内でも本発明で特に好ましいモノマ ーは、 Pースチレンスルホン酸、 Jー アクリルア ミドーユーメチルプロパンスルホン酸、エチレン スルホン酸である。これらは適宜!つ又は2つ以 上が選択され重合されるか、あるいは他のモノマ ーと共重台される。共重台させる場合、相手のモ ノマーはこれらスルホン酸盐を有するモノマーと

従つて、本発明の目的は支持体の表面に感光層を設けた感光性平版印刷版を画像露光し、現像して得た平版印刷版を用いて印刷した時、製造後長期間経時してから製版した平版印刷版においても、また高温高湿下に貯蔵した姿製版した平版印刷版においても地汚れの発生がない下盛り層を設けた感光性平版印刷版を提供することである。

本発明者は鋭意研究を重ねた結果、下盤り層としてスルホン酸基を有するモノマー単位の少なくとも / 種を繰り返し単位として分子中に含む高分子化合物からなる層を設けることによつて、地汚れの発生し難い感光性平版印刷版を得ることができることを見い出した。

本発明に用いられるスルホン酸基を有するモノマー単位としては、例えば P ー スチレンスルホン酸、 2 ー アクリル T ミドー 2 ー メチル プロペンスルホン酸、 2 ー クロロエチレンスルホン酸。 エチレンジスルホン酸。 1 ー プロペンー 2 ー スルホン酸。 2 ー プロペンジスルホン酸。 2 ー プロペンジスル

共重台可能であればどのようなモノマーでもよい が、特に好ましいものを挙げれば、例えばアルキ ルアクリレート頭(メチルアクリレート,エチル アクリレート, ロープロピルアクリレート, イソ プロピルアクリレート, nープチルアクリレート, イソプチルアクリレート。nーTミルアクリレー ト、イソアミルアクリレート、ローヘキシルアク リレート,2ーエチルヘキシルアクリレート,n ーオクチルアクリレート,nーデシルアクリレー ト,2ーヒドロキシエチルアクリレートなどし、 アルキルメタクリレート類 (メチルメタクリレー ト.エチルメタクリレート.nープロピルメタク リレート、イソプロピルメタクリレート、ローブ チルメタクリレート、イソプチルメタクリレート。 n-アミルメタクリレート, 2-エチルヘキシル メタクリレート、ローオクチルメタクリレート、 ローデシルメタクリレート, ユーヒドロキシエチ ルメタクリレートなど)、スチレン頌(スチレン。 メチルスチレン , 2 , 4 ー ジメチルスチレン , 2 ,

sージメチルスチレン , 3 , 4 ージメチルスチレ ン、3、5ージメチルスチレン、2、4、5ート リメチルスチレン、2、4、6ートリメチルスチ レン,o-エチルスチレン,o-sec- プチルス チレン, o - teri-プチルスチレン, pーフル オロスチレン,2.5 — ジフルオロスチレン,0 ークロロスチレン,mークロロスチレン,pーク ロロスチレン,2,4ージクロロスチレン,2, **ょージクロロスチレン、2、6ージクロロスチレ** ン , 3 , 4 — ジクロロスチレン , p — プロモスチ レン . pーシアノスチレンなど)、アクリロニト リル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、N ー secープチルアクリルアミド,N- tertーブ チルアクリルアミド,N,N-ジプチルアクリル アミド, N- tertープチルメタクリルアミド, アクリル酸、メタクリル鍛、酢酸ビニルなどが含 まれる。

本発明に使用される高分子化台物の分子登範囲 は、溶媒可溶性である限り制限はないが、一般的 な目安を示せば約1.000~約1,000,0

格解し、従来公知の方法によつて支持体上に盤布すればよい。塗布置は使用される高分子化台物により変化するので一概には決定しがたいが、大略の・ののリーンをノーである。の・ののリーンをといりか果が低下し、他方!ターの全を超えるといりが果が低下し、他方!ターのののよっといりが果が低いの計画性等に悪影響がようになる。従つて、好きしくはの・のののよっの・ユタール2である。この下塗り塗布液の中には、好きになる。では、好きになる。では、好きになる。では、ない、のののはは、ない、ののののは、ない、ののののは、ない、のののののは、ない、のののののは、ない、ののののは、ない、ののののは、ない、ののののは、ない、ののののは、ない、ののののは、ない、ないののは、ない、ののの方法によい、

本発明の下遊り層は、いろいろ太支持体に並る ことができる。特に好ましい支持体は、英国特許 第1,441,476号に配収されている硫酸裕 で陽極酸化した後、燐酸裕で処理したアルミニウ ム板、米国特許第3,311,661号に配取されている燐酸俗で陽極酸化したアルミニウム板、 特公昭よ1-20922号に配取されている硫酸 裕で陽極酸化したアルミニウム板、特公昭46また、高分子化合物中に含まれるスルホン酸基を有するモノマー単位の量も広範囲で使用でき、約1~100モルチの範囲が通当であり、より好ましくは5~100モルチの範囲である。

上述した高分子化台物は、これを適当な溶媒に

27481号に記載されているような電解グレイニングした後、陽極酸化を施したアルミニウム板等である。また、特公昭47ー5/25号に開示されているような陽極酸化処理し、次いで珪酸ソーダ水溶液処理を行つたアルミニウム板に、本発明の下途り過を設けてもよい。

子パインダーを含む感光層の特化好ましいものには、米国特許第4、123、276号、特公昭 57-43890号、特開昭 56-4144号などに詳しく記されている。感光層は、乾燥後の被覆置で約0・1~59/m²となるように設けられる。

/ 2 - アクリルアミドー 2 - メチルプロパンス ルホン酸ナトリウム (50:30:20モル比) 共重合体 (平均分子量約60,000)

この下塗り層の上に下記組成②の裕液を塗布し 乾燥させてメーチョン m2 の被復程の感光地を散 中 感光性平版印刷版を得た。これを試料①とする。

組成(a)

2-ヒドロキシエチルメタク
リレート共重合体(1) (米国
特許錦4・123・276
号明細啓中の実施例1 に記
観されているもの。)……………0.879
Pージアンジフエニルアミン
とパラホルムアルデヒドの
紹合物の2-メトキシー4
-ヒドロキシー5ーペンジ
イルペンゼンスルホン酸塩………0.1 9
オイルブルー井6 p 3

(オリエント化学工業㈱の

使用される。

突施例1

厚さの・24mmのアルミニウム板を第三りん酸ナトリウムの7多水溶液(液温60°C)中に3分間投資して脱脂し、水洗した後、その表面にペミスを懸濁した水を流延しつつナイロン製プランで扱つて砂目立てをした。次いで水洗した後、珪酸ナトリウム(SiO2/Na2〇=3./~3.3(モル比))の5多水溶液(液温70°C)中に30~60秒間浸渍した、続いて水洗を十分行ない乾燥させた。

このアルミニウム板に下記組成Aの共重合体の / 多水裕液をロールコーターによつて塗布し乾鉄 させて下塗り層を形成した。その乾燥後の塗布針 は 0 . 0 5 9 / m 2 であつた。

約 成 A

メチルメタクリレート/エチルアクリレート

育色染料€、Ⅰ、7 + 3 3

これらの試料を # 0 ° C 8 0 多 R H の 条件 化 5 日間放放し、 露光 法米国 特許 第 # 、 / 2 3 、 2 7 6 号 明 細 塔 に 記取 の 実 施 例 / の 場 合 と 同 様 化 製 版 処理 し た。 得 られ た 平版 印 刷版 ① か よ び ② を 用 い て 印 刷 し た と こ ろ、 印 刷 版 ② 化 よ つ て 印 刷 を れ た 印 刷 物 化 口 地 汚 れ が 見 ら れ た の に 対 し 、 全 く 地 汚 れ が 見 ら れ な か つ た。 ま た 耐 刷 性 等 他 の 印 刷 性 能 口 ① と ② で 低 と ん ど 差 異 が 認 め ら れ な か つ た。

爽施例2~5

アルミニウム板を 40 あリン酸ソーダ水溶液に 浸液して脱脂し、 追解エンチングを行なつた後、

特開昭59-101651(5)

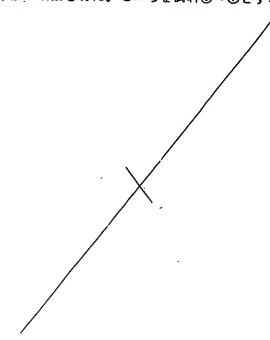
硫酸溶液中で陽極酸化し、更にメタ珪酸ソーダ水 俗液にて封孔処理した。

このアルミニウム板に下配組成しの感光液を乾 繰重量で28/m2と左る様に塗布して感光層を 形成させ感光性印刷版を得た。これを比較試料③ とする。

組成的

N- (4-ヒドロキシフエニル)メタクリ ルアミドノコーヒドロギシエチルメタクリレ ートノアクリロニトリルノメチルメタクリレ ート/メタクリル酸 (= / 5: /0:30: 38:7モル比)共重台体(平均分子量60。 4ージアゾジフエニルアミンとホルムアル デヒドの縮合物の六弗化燐酸塩……0.59 亜リン酸…………………の, 0 5 8 ビクトリアピュアープルーBOH(保土ケ 谷化学附社製) 0 . 1 8 コーメトキシエタノール………1008 この比較試料③に用いたアルミニウム支持体上

に下記組成B~Eの共重合体の/系裕液(裕雄は 水一メタノール50重盤%混合裕媒)を塗布、乾 貸して下塗り層を形成した後に組成しの感光液を 乾燥重量が 2 8 / m 2 となる様に塗布して感光性 平版印刷版を得た。これらを試料①~⑦とする。



第1表(共重合物の組成)

	(モル男)			
成 分	組成B	組成C	組収 D	超成 E
メチルメタクリレート	3 0	_	_	4 0
N-1-プチルアクリル アミド	_	4 0	5 0	_
メチルアクリレート	40	40	3 0	40
Pースチレンスルホン酸 ナトリウム	3 0	10	_	-
2ーTクリルアミドーユー メチルプロパンスルホン飯 ナトリウム	-		/ 5	10
ビニルスルホン酸ナトリウム	-	~	•	_
メダクリル酸	_	· _	_	10
平均分子盘	80,000	40,000	20,000	60.000

608

488

2.58

下塗り層の乾燥塗布盤はいずれもの.0058/m2であつた。これらの試料④~⑦及び比較試料③を実施例/と同様に40°C80RH多の条件によ日間放置し、露光、製版して得られた平版印刷版③~⑦を用いて印刷したところ、下塗り層のない比較試料③に比べて試料④~⑦は著しく地汚れを発生しにくく本発明の効果をじゆうぶんに発揮した。

実施例 6

被械的に砂目立てされた28材アルミニウム板を40°Cに保たれた28の水酸化ナトリウム水器に1分間浸漬し表面の一部を腐蝕した。水洗後、硫酸ークロム酸溶液に約1分間浸渍して純アルミニウムの表面を算呈した。30°Cに保たれた20%硫酸に浸泄し、直流電圧1.5 V、電流密度3A/d m²の条件下で2分間陽極酸化処理を行つた後、水洗、乾燥した。

次に実施例/と同様の下途剤を塗布し、乾燥した。引き続いて、下配組成の忍光液を乾燥重量が 28/m2位になるようロールコーターを用い速

実施例 6 に用いた下塗りをする前のアルミニウム支持体を50°C、109類酸器液に30秒間投資した後、再度水洗し、次に70°Cの29珪酸ナトリウム(JIS3号規格品)裕液に2分間投資し、水洗、加熱乾燥した。乾燥後、室温まで冷却したアルミニウム板に下配組成の下塗液をロールコーターを用いて塗布した。

pーメチルスチレン/エチルアク リレート/2ーアクリルアミド ー2ーメチルプロパンスルホン

酸カリウム(20:50:30

モル比)共頂台体(平均分子量

50,000)

純水 2009

 メタノール
 8009

 この下塗り陪の乾燥塗布量は0.019/m²で

pーフエニレン ジエトキシアクリ レートと等モルの 1 . 4 ー × ー ヒドロキシエトキシクロヘキサ 続的に盛布を行ない乾燥した。

号明和啓実施例/の方法による) 2.59

ヒタノール井 3 / / 0 (日立化成工 薬物 製クレゾールーホルムアルデ

ヒト树脂)

ヒド樹脂) 49 メチルエチルケトン 759

この原光性平版印刷版を透明ポジティブフィルムを通して解光し、次の組成を有する規像被で現像して得られた平版印刷版も、地汚れの発生しにくいすぐれたものであつた。

現像液組成

シクロヘキサノン

 JIS/号珪酸ソーダ
 108

 メタ珪酸ソーダ
 58

 納水
 180ml

実施例7

ンとの縮台で作られたポリエス

テル //59

ューペンソイルメチレンー3ーメ

チルーβーナフトチアゾリン 5.78

ジヘプチルフタレート

ノール)

4,4'ーチオピス(3ーメチル

ー6ーターシャリープチルフエ

フタロシアニンプルー (C.I.

Pigment Blue #/5) 259

モノクロルベンゼン 18809

エチレンジクロライド / 2208

このプレートを路光後下記組成の現像液によつ て現像した平版印刷版からは、地汚れの全くない 印刷物が多数視られた。

 4 ープチロラクトン
 1000 ml

 グリセリン
 100 ml

 アビエチン酸メチル
 10 ml

108

水添ロジン(Staybelite樹脂。

1 4 Hercules Powder Co.以) エチレンオキサイドノニルフエニル

/ 0 ml エーテル 2 0 ml 蒸馏水 2 5 ml りん 酸(85%)

氷 酢 酸

実施例8

厚さ0.30のアルミニウム板をナイロンプラ シと400メッシュのパミスの水厰濁液を用いそ の表面を砂目立てした伎、よく水で洗浄した。/ O多水餃化ナトリウムにフO°Cで60秒間投資 してエッチングした後、旅水で水洗桜408柱 HNO 3で中和洗浄、水洗した。これを VA = / 2.7 Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用い て1 多硝酸水溶液中で1 6 0 クーロンノ d m 2 の 電気量で電解組面化処理を行つた。その表面組さ を測定したところ、O.6µ(Ra表示)であつ た。ひきつづいて30%のH2SU4水裕液中に 没漬しょ」。Cで2分間デスマットした後、20

2-メトキシー4-ヒドロキ

シーよーペンソイルペンゼン

スルホン酸塩 709

クリスタルバイオレツトのロー

トルエンスルホン酸塩 108

エチレングリコールモノメチル

20009 エーテル

メチルアルコール 7008

メチルエチルケトン 13008

尚、ポリ(アリルメタクリレート/メタク.リル 酸) は次の方法で台成した。提拌韓および提拌羽 根、避流冷却器、商下漏斗および温度計を設置し たるもの4つロフラスコに反応格供として!・4 ージクロルエタン1.680を入れ登案位換しな がら70°Cに加熱した。商下漏斗にメタクリル 酸アリル100、88、メタクリル酸7、68年 よび重合開始剤として2、21ーナゾビス(2)。 4-ジメチルパレロニトリル) 1 . 688を0. **44ℓの1,2ージクロルエタンに密解して入れ** ておき、1時間でとの混合格液をフラスコ中に飛

多H2SO4水格液中、電流密度2A/dm²K おいて浮さが2.79/m2になるように2分間 陽極酸化処連した。その後70°Cのケイ酸ソー ダュ、5g水溶液に1分間浸漬後水洗乾燥した。

このアルミニウム板に実施例!で用いたのと同 じ組成Aの共進体を契施例/と同様な方法で乾燥 途布量が0.0059/m²となるように途布し て下塗り層を形成した。

次に感光液(1)を調製した。

感光液(1)

2 5 ml

ベンタエリスリトールテトラ

アクリレート

2008

ポリ(アリルメタクリレート)

メタクリル铵)共重台モル比

8 5 / / 5 のコポリマー 3009

2ートリクロロメチルーケー

(p-n-プトキシスチリル)

-1.3.4-オキデジアゾール 248

チージアゾジフエニルアミンと

ホルムアルデヒドの超台物の

拌しながら熵下した。

湖下終了後さらに反応温度? o °Cでよ時間提 拌し反応を完結した。加熱終了後パラメトキシフ エノールロ.048を加え、反応経液を500㎡ まで設縮し、この設稲液を40のヘキサンに加え て沈設させ、真空乾燥後619(収率よ68)の 共意合ポリマーを刊た。このとき粘版は30°C MEK 容波で[7]=0.068であつた。

恩光波(1)を沪過後、先の下益り層を設けた基板 の上に乾燥後の被凝量にして2.58/m~とを るように逡布した。乾燥ロノロロ°Cでユ分間行 つた。

次にポリピニルアルコール(粘度は4多水裕液 (20°C)、ヘプラー法でs.3+0.5cps、 ケン化股86.5~89.0 mols、塩台股10 00以下)の3%水溶液を上記級光層の裂面に乾 保後の海爺にして1.08/m2となるように盗 布した。これにより得られた感光性平版印刷版を 跃料 じとした。

比較のために下巡り値を設けない点だけが試料

⑧と異なり、他は全く試料®と同様にして感光生 平版印刷版を作りこれを試料®とした。これらの 試料®及び®を40°C80 年 R H の雰囲気に / の日間保存し、 終光して下記組成の現像液で現像 して得られた平版印刷版®と®を比較すると、 平 版印刷版®方が平版印刷版®よりもはるかに地汚 れが発生しにくかつた。

現像液

亜硫酸ナトリウム
 スンジルアルコール
 炭酸ナトリウム
 イソプロピルナフタレン
 スルホン酸ナトリウム
 パロロロタ

特許出組人 富士写真フイルム株式会社